PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2001-185358

(43) Date of publication of application: 06.07.2001

(51)Int.Cl.

Judi Cilling The

H05B 33/14 C09K 11/02 C09K 11/08 C09K 11/56 H05B 33/10

(21)Application number: 11-371747

(71)Applicant: YAZAKI CORP

(22)Date of filing:

27.12.1999

(72)Inventor: SUZUKI HISAO

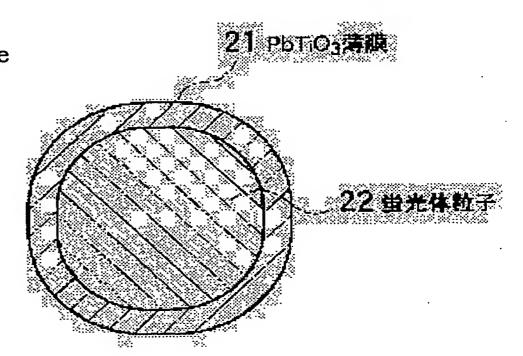
HIRANO TOMIO

(54) ENCAPSULATED FLUORESCENT PARTICLE FOR ELECTROLUMINESCENCE AND EL DISPLAY PANEL, AND MANUFACTURING METHOD FOR THE SAME

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a fluorescent particle which has a high wet-proof and also a high brightness.

SOLUTION: An encapsulated fluorescent particle for electroluminescence is composed of fluorescent particle of ZnS 22 and PbTiO3 film 21 of a perovskite crystal structure which covers this fluorescent particle 22. PbTiO3 film 21 has a perovskite structure of a single crystal or multiple crystal and so it has less electrical loss and high dielectric constant. That means it has easier fluorescence particle excitation by electric field as the surrounding dielectric constant of fluorescent particle 22 is higher. Since the brightness of electroluminescence is proportionate to the applied voltage in square or cube, this fluorescent particle can be applied by high voltage. Therefore it has both high wet-proof and high brightness.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

22.03.2006

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

Best Available Copy

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-185358

(P2001 - 185358A)

(43)公開日 平成13年7月6日(2001.7.6)

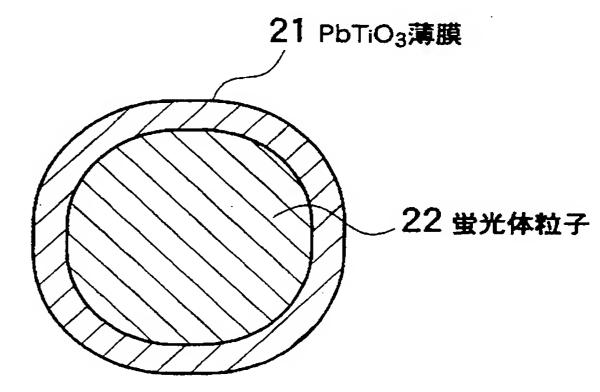
(51) Int.Cl. ⁷		識別記号	F I テーマコート*(参考)
H 0 5 B	33/14		H 0 5 B 33/14 Z 3 K 0 0 7
C 0 9 K	11/02		C 0 9 K 11/02 Z 4 H 0 0 1
	11/08		11/08 G
	11/56	CPC	11/56 CPC
H05B	33/10		H 0 5 B 33/10
***			審査請求 未請求 請求項の数9 〇L (全 14 頁)
(21)出願番号		特願平11-371747	(71) 出願人 000006895
		·	矢崎総業株式会社
(22)出願日		平成11年12月27日(1999.12.27)	東京都港区三田1丁目4番28号
			(72)発明者 鈴木 久男
			愛知県豊橋市石巻町野田37-1
			(72)発明者 平野 富夫
			静岡県島田市横井1-7-1 矢崎計器株
			式会社内
			(74)代理人 100083806
			弁理士 三好 秀和 (外8名)
			Fターム(参考) 3K007 AB00 AB02 AB13 AB18 BB00
			BB01 CB01 DA04 DA05 DB02
			ECO3 FA01 FA02 FA03

(54) 【発明の名称】 カプセル化されたEL用蛍光体粒子、ELディスプレイパネル及びカプセル化されたEL用蛍光体粒子の製造方法

(57)【要約】

【課題】 耐湿性が高く、しかも輝度が高い蛍光体粒子 を提供する

【解決手段】 ZnS蛍光体粒子22と、この蛍光体粒子22を被覆するペロブスカイト結晶構造のPbTiO 3 薄膜21とから構成されたカプセル化されたEL用蛍光体粒子である。PbTiO3 薄膜21は、単結晶若しくは多結晶のペロブスカイト構造を有するので、電気的損失が少なく、しかも高い比誘電率を有する。つまり、蛍光体粒子22の周囲の比誘電率が高いので、電場による蛍光体粒子励起が容易である。ELの明るさは一般に加えた電圧の2から3乗に比例するため、本発明の蛍光体粒子には、高い電圧を印加できる。このため、高い耐湿性と高い輝度を同時に実現できる。



4H001 CC05 CF02 XA16 XA30

【特許請求の範囲】

【請求項1】 蛍光体粒子と、

前記蛍光体粒子を被覆する結晶構造の鉛系ペロブスカイ ト化合物薄膜とからなることを特徴とするカプセル化さ れたEL用蛍光体粒子。

1

【請求項2】前記蛍光体粒子は、2 n S 粒子であること を特徴とする請求項1記載のカプセル化されたEL用蛍 光体粒子。

【請求項3】前記鉛系ペロブスカイト化合物薄膜の厚さ は、 $0.5 \mu m \sim 3 \mu m$ であることを特徴とする請求項 10 【0.002】 1又は2記載のカプセル化されたEL用蛍光体粒子。

【請求項4】 背面電極と、

蛍光体粒子と、前記蛍光体粒子を被覆する結晶構造の鉛 系ペロブスカイト化合物薄膜とからなるカプセル化され たEL用蛍光体粒子から構成され、前記背面電極の上部 に、前記背面電極に接して配置された蛍光層と、

前記蛍光層の上部に、前記蛍光層に接して配置された透 明電極とからなることを特徴とするELディスプレイパ ネル。

【請求項5】 蛍光体粒子を用意する工程と、

鉛系ペロブスカイト化合物前駆体を調製する工程と、 前記蛍光体粒子と前記鉛系ペロブスカイト化合物前駆体 とを混合し、混合体を生成する工程と、

減圧により、前記混合体から溶媒成分を蒸発させ、Zn S蛍光体粒子を含む鉛系ペロブスカイト化合物の湿潤ゲ ルを生成する工程と、

前記湿潤ゲルを乾燥させて乾燥ゲルとする工程と、

前記乾燥ゲルを300℃~490℃の焼成温度にて焼成 する工程とから少なくともなることを特徴とするカプセ ル化されたEL用蛍光体粒子の製造方法。

【請求項6】 前記焼成する工程は、300℃~400 ℃における仮焼成工程と、前記仮焼成工程よりも高温に おける本焼成工程とからなる2段階の熱処理工程である ことを特徴とする請求項5記載のカプセル化されたEL 用蛍光体粒子の製造方法。

【請求項7】 本焼成工程の焼成温度は、420℃~4 80℃であることを特徴とする請求項6記載のカプセル 化されたEL用蛍光体粒子の製造方法。

【請求項8】 前記鉛系ペロブスカイト化合物前駆体 は、化学量論組成の鉛系ペロブスカイト化合物前駆体溶 液であり、

前記本焼成工程は、焼成温度450℃において、3時間 ~5時間の焼成時間であることを特徴とする請求項6又 は7記載のカプセル化されたEL用蛍光体粒子の製造方 法。

【請求項9】 前記鉛系ペロブスカイト化合物前駆体 は、鉛20%過剰の鉛系ペロブスカイト化合物前駆体ゾ ルであり、

前記本焼成工程は、焼成温度450℃において、1時間

は7記載のカプセル化されたEL用蛍光体粒子の製造方 法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明はカプセル化されたエ レクトロルミネセンス(以下において「EL」とい う。)用蛍光体粒子、これを用いたELディスプレイパ ネル、及びカプセル化されたEL用蛍光体粒子の製造方 法に関する。

【従来の技術】EL用蛍光体材料は平板ディイスプレー パネル及び装飾品、ブラウン管、並びに蛍光照明器具の ような様々な用途に用いられている。このEL用蛍光体 材料としては単結晶や蒸着蛍光膜なども使われる。しか しながら、最も一般的に使用されているのは、硫化亜鉛 (ZnS) 系のEL用蛍光体である。EL用蛍光体に電 圧を印加し、発光させるEL装置は基本構造の違いによ り、EL用蛍光体粒子(以下において、単に「蛍光体粒 子」と略記する。)を用いた分散型EL装置と蛍光体薄 20 膜を用いた薄膜EL装置に分けられる。

【0003】分散型EL装置は図19に示すように、蛍 光体粒子を強誘電体に分散したものを蛍光層54とし、 それを発光を妨げない透明電極43及び背面電極46の 間に挟んだ一種の平行平板型コンデンサである。透明電 極43には端子31が、背面電極46には端子32が接 続されている。蛍光層54と背面電極46との間には、 更に、絶縁層45が挿入されている。そして、この絶縁 層45を介して、端子31と端子32との間に所定の電 圧を印加することにより、EL発光をする。この材料と 30 して一般的に使用されているのは Zn S系の蛍光体粒子 22である。

【0004】一方薄膜EL装置は、真空蒸着法などによ って作成した厚さ1μm程度の蛍光膜を発光層とし、そ れを透明電極と金属電極で挟みこんだものである。

【0005】EL装置を実用レベルのものにするために は、蛍光体粒子は、次の3つの条件を備えていなければ ならない。

【0006】(1)耐湿性に優れていること、(2)発 光効率が優れていること、(3)電場による励起が容易 40 であること。

【0007】第一の条件については、蛍光体粒子の発光 強度は、高湿度の条件下では急激に減衰する性質を有す るため、信頼性が高く安定したEL装置の実現には必須 の条件である。このため、図19に示すように、EL装 置は一般に比較的厚い、例えば、25から125 μm の防湿フィルム41により包まれている。更に、その内 部に吸湿層42が挿入されている。また、図18に示す ように蛍光体粒子22を、金属酸化物薄膜24で被覆す る技術が提案されている(特許第2756044号参

~5時間の焼成時間であることを特徴とする請求項6又 50 照)。金属酸化物薄膜24としては、チタン(TiO2)

及びチタン/ケイ素、 $TiO_2/(SiO_2)$ 、アルミナ (Al_2O_3) 、酸化スズ (SnO_2) 、ジルコニア (ZrO_2) 等が知られている。また、これらの金属酸化物薄膜 24 の厚みは、約0.1~3.0 μ mである。

【0008】第二の条件に付いては蛍光体粒子全体について当然成立しなければならない条件であり、このためには発光効率の良い発光中心が存在するか、あるいは吸収端発光の場合にはその発光過程を妨げるような不純物や格子欠陥などの少ないことが必要である。

【0009】第三の条件については、蛍光体粒子の周囲の誘電率を上げることにより電場による励起を容易にすることが重要である。またELの明るさは一般に加えた電圧の2から3乗に比例するため、蛍光体粒子に加える電圧はできるかぎり高い方が望ましい。よって蛍光体粒子の周りを誘電率が高く、かつ電気的損失の少ない強誘電体材料で覆うことがきわめて重要になってくる。

【0010】強誘電体材料においては、変位型の強誘電体とりわけペロブスカイト型強誘電体は非常に重要である。その代表例としてチタン酸バリウム(BaTiO3)が挙げられる。十分に高温で結晶は完全な立方晶であるが、ある特定の温度以下では、Ti4+,Ba²+の正イオンがO²-の負イオンに対して相対的に変位して自発分極を生じ、正方晶に相転移する。この相転移温度がキュリー温度である。自発的なイオンシフトの誘引力は、局所電界によって増幅された双極子相互作用といえる。ペロブスカイト型強誘電体は、分極軸を3本有するため、焼結体において分極処理により単結晶に匹敵する特性を持った材料を作製出来る。BaTiO3は、焼成温度が高いこと、比誘電率の経時変化が大きいことなどのいくつかの問題点がある。

【0011】「ゾルゲル法」とは金属の有機又は無機化合物の溶液状態から出発し、溶液中での化合物の加水分解・重縮合反応によって溶液を金属酸化物又は水酸化物の微粒子が溶解したゾルとし、更に反応を進行させてゲル化させる。こうしてできた多孔質ゲルを加熱して酸化物固体を作成する方法である。合成する酸化物固体としてはガラス(非晶質セラミックス)を主とするが、非晶質を経て作られる多結晶性材料(いわゆるセラミックス)も含まれる。

【0012】ゾルゲル法の発明が盛んに行われるように 40 なったのは、従来までの溶融法(原料粉末を1500℃ 以上の高温で加熱溶融して液体とし、これを冷却しガラス体を得る方法で)と比較して次のような優れた特徴を持っていたからである。

【0013】(1)条件を選べばガラスを溶融法に比べてはるかに低い温度で合成し、セラミックスを従来の原料を用いる場合に比べてはるかに緻密焼結することができる。

【0014】(2)溶液から出発するので多成分系において原料が分子レベル、原子レベルで混合し、ガラスで 50

は全体の均質性が増し、多成分系の多結晶セラミックスではどの粒子も希望の組成を有するようになる。

【0015】(3)結晶性や分相のために従来のガラス 溶融法では均質のガラスとならない組成をガラス化する ことができる。また多成分系の多結晶性セラミックスで は、出発時に均質に成分の混合が起こっているので、炭 酸塩のようなこれまでの原料粉末を使用する方法では得 られない新しい組成の多結晶体を得ることができる。

【0016】(4)微粒子で単分散型の原料を作ることができるので、粒径の整った高性能の焼結体を作ることができる。

【0017】(5)機能性材料の合成に使用されている化学気相蒸着法(CVD法)やスパッタリングなどに比べて生産効率を高くすることが可能である。CVD法では気相の微粒子がすべてデポジットすることなく、多くの微粒子が担体ガスと共に失われる。液相ではすべての原料が個体性生物となる可能性があるので、効率の向上が期待出来る。

[0018]

0 【発明が解決しようとする課題】上記のように、従来の 分散型蛍光体粒子は、大気中の湿分による劣化のため長 時間使用することができないという不都合を有してい た。さらに、従来の分散型蛍光体粒子は、焼成に伴う熱 による劣化が激しいという不都合を有していた。

【0019】分散型EL装置を、低電圧で長時間使用するためには電場による励起を容易にすることが必要である。これについては図19に示すように、蛍光体粒子の周囲に絶縁層45を設け、絶縁層45の誘電率を上げてやれば良い。しかしながら、従来の分散型EL装置では、シアノセルロースなどのシアノ化した有機物をバインダーとして用いており、実用化にあたっては輝度が低く、寿命が短いといった問題がある。

【0020】一方、無機強誘電体の誘電率は有機化合物のそれに比べてはるかに高い値を有するものがある。この理由で、最近ではゾルゲル法によりBaTiO3前駆体ゾルを調製し、これを蛍光体粒子中に分散させ導電性ガラスに挟みこみそのまま焼成するという試みがなされている。しかしながら、結晶性の良いBaTiO3薄膜を得るためには600℃以上の高温が必要であるため、2nS蛍光体粒子の分解を招いた。

【0021】そこで本発明は、耐湿性が高く、しかも輝度が高い蛍光体粒子を提供することを目的とする。

【0022】本発明の他の目的は、構造が簡単で安価な ELディスプレイパネルを提供することである。

【0023】本発明の更に他の目的は、比誘電率が高く 均質性に優れた鉛系ペロブスカイト化合物薄膜を、低温 でEL用蛍光体粒子の表面に皮膜することが出来るカプ セル化されたEL用蛍光体粒子の製造方法を提供するこ とである。

0 【0024】本発明の更に他の目的は、母体の蛍光体粒

子の劣化を防止しながら、結晶性の良好な鉛系ペロブスカイト化合物薄膜をその表面に皮膜することが出来るカプセル化されたEL用蛍光体粒子の製造方法を提供することである。

[0025]

【課題を解決するための手段】本発明の第1の特徴は、 蛍光体粒子と、この蛍光体粒子を被覆する結晶構造の鉛 系ペロブスカイト化合物薄膜とから構成されたカプセル 化されたEL用蛍光体粒子であることである。「結晶構 造」とは、ペロブスカイト型の結晶構造である。本発明 の第1の特徴に係る「鉛系ペロブスカイト化合物」は、 一般式A (B´B") O3で表わされAサイトにPb を、Bサイトにはそれぞれ2価・5価、2価・6価など の組み合わせによって4価になり得る元素の組み合わせ で表わされる化合物である。これらは単体で固有の材料 特性を持っており、キュリー温度、比誘電率の温度特性 が異なるため、組み合わせによって様々な温度特性を有 する材料の合成が可能である。「鉛系ペロブスカイト化 合物」の代表例として、チタン酸鉛(PbTiO3)が あげられる。PbTiO3は、キュリー温度が490℃ 20 で、比誘電率が比較的小さい強誘電体である。PbTi O3は、ペロブスカイト型の強誘電体としては、格子異 方性 (c/a) が 1. 0 6 4 と最も大きく、長軸である C 軸の方向に大きな自発分極、焦電性、圧電性を有する。

【0026】通常のセラミックスにおいては、各結晶粒 の結晶軸方向が配向していないために分極の向きをそろ えることができず、材料の特性をすべて引き出すことが できないが、鉛系ペロブスカイト化合物薄膜として形成 する場合は、結晶粒が基板上に順次積層して成長してい くため基板を適当に選択することにより、結晶軸方向の そろった配向膜、エピタキシャル膜を形成することが可 能である。このため、大きな電界を比較的大きな領域を 通して膜に加えることができる。本発明の第1の特徴に 係る鉛系ペロブスカイト化合物薄膜は、単結晶若しくは 多結晶のペロブスカイト構造を有するので、電気的損失 が少なく、しかも高い比誘電率を有する。つまり、蛍光 体粒子の周囲の比誘電率が高いので、電場による蛍光体 粒子の励起が効率的で且つ容易である。ELの明るさは 一般に加えた電圧の2から3乗に比例するので、本発明 の第1の特徴に係る蛍光体粒子には、高い電圧を印加で 40 きる。このため、高い耐湿性と同時に高い輝度を実現で きる。

【0027】本発明の第1の特徴に係る蛍光体粒子としては、ZnS粒子が代表的である。鉛系ペロブスカイト化合物薄膜の厚さは、 $0.5\mu m \sim 3\mu m$ 程度が好ましい。鉛系ペロブスカイト化合物薄膜21の厚さが、 $0.5\mu m$ より薄くなると、耐湿性が不十分となる。また、 $3\mu m$ より厚くなるとクラックが発生し易くなるので好ましくない。

【0028】本発明の第2の特徴は、背面電極と、この 50 系ペロブスカイト化合物前駆体ゾル、鉛系ペロブスカイ

背面電極の上部に、背面電極に接して配置された蛍光層と、この蛍光層の上部に、蛍光層に接して配置された透明電極とからなるELディスプレイパネルであることである。ここで、「蛍光層」は、上記本発明の第1の特徴

6

に係るカプセル化されたEL用蛍光体粒子から構成されている。

【0029】上記において説明したように、本発明の第 1の特徴に係る結晶構造の鉛系ペロブスカイト化合物薄 膜は、高い比誘電率を有するので、従来のように絶縁層 10 を介して、蛍光層に電界を印加する必要はない。従っ て、本発明の第2の特徴に係るELディスプレイパネル は、従来のような絶縁層が不要で、構造が簡単で、しか も製造工程数も少なくなる。従って、本発明の第2の特 徴に係るELディスプレイパネルによれば、その製造コ ストを下げることが可能である。

【0030】本発明の第3の特徴は、(イ) 蛍光体粒子を用意する工程と、(ロ) 鉛系ペロブスカイト化合物前駆体を調製する工程と、(ハ) 蛍光体粒子と鉛系ペロブスカイト化合物前駆体とを混合し、混合体を生成する工程と、(二) 減圧により、混合体から溶媒成分を蒸発させ、ZnS蛍光体粒子を含む鉛系ペロブスカイト化合物の湿潤ゲルを生成する工程と、(ホ) 湿潤ゲルを乾燥させて乾燥ゲルとする工程と、(へ) この乾燥ゲルを300℃~490℃の焼成温度にて焼成する工程とから少なくともなることを特徴とするカプセル化されたEL用蛍光体粒子の製造方法であることである。

【0031】従来、実用上、十分な大きさの鉛系ペロブスカイト化合物単結晶の合成はとても困難であった。単結晶の合成が困難である理由は、処理中の鉛の揮発性と立方晶から正方晶に変形する際の大きな収縮のためであると考えられる。しかし、本発明の第3の特徴に係る製造方法においては、比誘電率が高く均質性に優れた鉛系ペロブスカイト化合物薄膜を、低温でEL用蛍光体粒子の表面に、簡単に皮膜することが出来る。また、本発明の第3の特徴に係るカプセル化されたEL用蛍光体粒子の製造方法によれば、母体の蛍光体粒子の劣化を防止しながら、結晶性の良好な鉛系ペロブスカイト化合物薄膜をその表面に皮膜することが出来る。

【0032】本発明の第3の特徴に係るカプセル化されたEL用蛍光体粒子の製造方法において、乾燥ゲルを焼成する工程は、300℃~400℃における仮焼成工程と、仮焼成工程よりも高温における本焼成工程とからなる2段階の熱処理工程であることが好ましい。

【0033】本発明の第3の特徴においては、鉛系ペロブスカイト化合物前駆体として、鉛系ペロブスカイト化合物前駆体溶液を制いるのが、好ましい。これらの前駆体ゾル若しくは前駆体溶液は、溶媒としてエタノール(C2H5OH)や酢酸(CH3COOH)等の有機物を用いている。鉛系ペロブスカイト化合物前駆体ゾル、鉛系ペロブスカイト化合物前駆体ゾル、鉛系ペロブスカイト化合物前駆体ゾル、鉛系ペロブスカイト化合物前駆体ゾル、鉛系ペロブスカイト化合物前駆体ゾル、鉛系ペロブスカイト化合物前駆体ゾル、鉛系ペロブスカイト化合物前駆体ゾル、鉛系ペロブスカイ

ト化合物前駆体溶液を乾燥させた粉体のTG、DTAの 測定によると、300℃付近で有機物の熱分解による減 量が見られる。そこで十分に有機物を蒸発させるため に、本発明の第3の特徴においては、300℃~400 ℃における仮焼成工程(前処理)、より望ましくは、3 50℃で仮焼成工程(前処理)を行うのである。350 ℃で10分の前処理(後仮焼)する場合、得られた試料 には残留有機物がかなり多い。従って、350℃で1時 間程度の条件での前処理が好ましい。

【0034】また、本発明の第3の特徴における本焼成 工程の焼成温度は、420℃~480℃であることが好 ましい。この本焼成工程の焼成温度ならば、蛍光体粒子 の電気的な劣化が僅かである。例えば、蛍光体粒子とし て代表的なZnS蛍光体粒子は、500℃より高い熱処 理では酸化されるn〇を生じるので、500℃以上の焼 成温度は好ましくない。

【0035】また、本発明の第3の特徴に係るカプセル 化されたEL用蛍光体粒子の製造方法において、鉛系ペ ロブスカイト化合物前駆体は、化学量論組成の鉛系ペロ ブスカイト化合物前駆体溶液であり、本焼成工程は、焼 成温度450℃において、3時間~5時間の焼成時間で あることが好ましい。この本焼成工程の条件ならば、蛍 光体粒子の酸化等による劣化もみられず、鉛系ペロブス カイト化合物の結晶化も十分に進行し、ペロブスカイト の結晶構造となる。この結果、膜厚の一様性と、膜質の 均質性に優れ、比誘電率の高い鉛系ペロブスカイト化合 物薄膜が得られる。また、SEM観察によれば、本発明 の第3の特徴における鉛系ペロブスカイト化合物前駆体 溶液を用いた蛍光体粒子の被覆は、膜厚の均一性が良好 であり、ほぼ均一にコーティングされている。また、ク ラックの発生も少ない。しかし、凝集も確認出来る。ま た鉛過剰にする場合、過剰分の鉛が酸化物として存在し 焼成時間を2時間,3時間と長くしてもX線回折パター ンは変化しない。

【0036】一方、鉛系ペロブスカイト化合物前駆体 が、鉛20%過剰の鉛系ペロブスカイト化合物前駆体ゾ ルである場合は、本焼成工程は、焼成温度450℃にお いて、1時間~5時間の焼成時間が好ましい。しかし、 鉛系ペロブスカイト化合物前駆体ゾルを用いて蛍光体粒 子を被覆する場合、得られた試料には残留有機物が多 く、膜厚も不均一である。従って、一部で厚く付きす ぎ、クラックや凝集が見られる。このため、被覆が不十 分な蛍光体粒子も見られる。鉛系ペロブスカイト化合物 前駆体ゾルは、鉛20%過剰にして450℃、1時間の 条件であればペロブスカイトの結晶構造となる。鉛系ペ ロブスカイト化合物前駆体ゾルをこの条件で焼成して形 成した用いて鉛系ペロブスカイト化合物薄膜のX線回折 測定によれば、母体の蛍光体粒子の結晶構造と鉛系ペロ ブスカイト化合物ペロブスカイトの結晶構造とが同定さ れる。

[0037]

【発明の実施の形態】次に、図面を参照して、本発明の 実施の形態を説明する。

【0038】 (第1の実施の形態) 図1に示すように、 本発明の第1の実施の形態に係るカプセル化されたEL 用蛍光体粒子は、ZnS蛍光体粒子22と、この蛍光体 粒子22を被覆する結晶構造の鉛系ペロブスカイト化合 物薄膜21とから構成されている。本発明の第1の実施 の形態においては、鉛系ペロブスカイト化合物薄膜21 10 は、PbTiO3薄膜である。

【0039】本発明の第1の実施の形態に係る鉛系ペロ ブスカイト化合物薄膜 (PbTiO3薄膜) 21は、単 結晶若しくは多結晶のペロブスカイト構造を有するの で、電気的損失が少なく、しかも高い比誘電率を有す る。つまり、蛍光体粒子22の周囲の比誘電率が高いの で、電場による蛍光体粒子励起が容易である。ELの明 るさは一般に加えた電圧の2から3乗に比例するが、本 発明の第1の実施の形態に係る蛍光体粒子には、高い電 圧を印加できる。このため、高い耐湿性と同時に高い輝 20 度を実現できる。

【0040】本発明の第1の実施の形態に係るPbTi O_3 薄膜 21 の厚さは、 0.5μ mから 3μ m程度に選 ばれる。PbTiO3薄膜21の厚さが、 $0.5\mu m$ よ り薄くなると、耐湿性が不十分となる。また、3μmよ り厚くなるとクラックが発生し易くなるので好ましくな い。好ましくは、PbTiO3薄膜21の厚さは、O. 8μ m~1. 5μ m程度である。0. 8μ m~1. 5μ m程度の範囲の膜厚を選定することにより、耐湿性が高 く、しかも、蛍光体粒子22に十分な電界を印加可能な 誘電率を実現できる。更に、好ましくは、PbTiO3 薄膜21の厚さを0. 9 μm~1. 2 μm程度にすると 良い。 $0.9 \mu m \sim 1.2 \mu m$ 程度の厚さに選ぶことに より、蛍光体粒子22を均質且つ厚さの一様なPbTi 〇3薄膜21で皮膜することが出来る。

【0041】(第2の実施の形態)図2は、本発明の第 2の実施の形態に係るELディスプレイパネルの模式的 断面図である。即ち、図2に示すように、背面電極46 と、この背面電極46の上部に、背面電極46に接して 配置された蛍光44層と、この蛍光層44の上部に、蛍 光層44に接して配置された透明電極43とから少なく とも構成されている。即ち、図1に示したカプセル化さ れたEL用蛍光体粒子からなる蛍光層44を、透明電極 43と背面電極46とで挟んだ一種の平行平板型コンデ ンサの構造をしている。この平行平板型コンデンサの上 部電極となる透明電極43には端子31が、下部電極と なる背面電極46には端子32が接続されている。図1 9.に示す従来のELディスプレイパネルとは異なり、蛍 光層54と背面電極46との間には、絶縁層45が挿入 されていない。即ち、蛍光層44は直接背面電極4.6に 50 接している。なぜなら、本発明の第1の実施の形態に係

40

る結晶構造を有する鉛系ペロブスカイト化合物薄膜(P bTiO3薄膜)21は、高い比誘電率を有するので、 従来のような絶縁層45は、不要であるからである。そ して、端子31と端子32との間に所定の電圧を印加す ることにより、高い輝度のEL発光をすることが可能で ある。

【0042】図2に示す本発明の第2の実施の形態に係 るELディスプレイパネルにおいては、従来のような絶 縁層45が不要であるので、構造が簡単で、製造工程数 も少なくなる。従って、本発明の第2の実施の形態に係 10 【0049】(二)次に、ステップS103に示すよう るELディスプレイパネルによれば、その製造コストを 下げることが可能である。

【0043】本発明の第2の実施の形態に係るELディ スプレイパネルは、更に図2に示すように、防湿フィル ム41により包まれているが、その厚さを25μm以下 に薄くでき、より薄型のパネルを提供できる。本発明の 第1の実施の形態に係るカプセル化されたEL用蛍光体 粒子が高い耐湿性を有するからである。図2において は、防湿フィルム41と透明電極43との間に吸湿層4 2が挿入されている。しかし、本発明の第1の実施の形 態に係るカプセル化されたEL用蛍光体粒子が高い耐湿 性を有するため、一定の目的のためには、吸湿層42 は、省略可能である。この結果、更なる薄型化と、製造 コストの低減が可能となる。

【0044】(カプセル化されたEL用蛍光体粒子の製 造方法)次に、図5に示すフローチャートに従って、本 発明の第1の実施の形態に係るカプセル化されたEL用 蛍光体粒子の製造方法について説明する。 Zn S蛍光体 粒子22の表面に、ペロブスカイト結晶構造の鉛系ペロ ブスカイト化合物薄膜 (PbTiO3 薄膜) 21を被覆 するためには、図5のステップS301において、鉛系 ペロブスカイト化合物(PbTiO3)前駆体ゾル、若 しくは鉛系ペロブスカイト化合物 (PbTiO3) 前駆 体溶液を作成(調整)する必要がある。そこでまず、図 3に示すフローチャートに従って、PbTiO3前駆体 ゾルの調整方法を、図4に示すフローチャートに従っ て、PbTiO3前駆体溶液の調整方法を説明する。P bTiO3前駆体溶液は、分子設計による調整方法であ る。以下においては、化学量論的組成の場合と、鉛20 %過剰にする場合について説明する。従って、以下にお いて [] 内の数字は鉛過剰にする場合の数値である。

【0045】即ち、まず図3に示すフローチャートに従 って、図5のステップS301に記載のPbTiO₃前 駆体ゾルの調整方法を説明する。

【0046】(イ)図3のステップS101に示すよう に、まず、セパラブルフラスコに酢酸鉛(II)三水和物 (Pb (CH3 COO) 2) & 5. 72g (0. 015 モル) [6.86g] 採り150℃で5時間乾燥させ る。

【0047】(ロ)次に、ステップS102に示すよう

に、酢酸 (CH3 COOH) を3.6ml (0.06モ ル)加えて78℃で1時間還流する。

【0048】(ハ)一方、ステップS111に示すよう に、チタニウムテトライソプロポキシド(Ti(iso -OC3H7)4)を4.25g(0.015モル)採 り酢酸 (CH3 COOH) を1.8ml (0.03モル) 加え、30分撹拌する。更に、ステップS112に示す ように、室温において、溶媒としてエタノール(C2H 5 OH)を加え、3 O分撹拌する。

に、ステップS102及びステップS112で作成した 溶液を混合し、30分間撹拌する。更に、ステップS1 04に示すように、溶媒としてエタノール (C2H5O H)を加え、30分撹拌する。

【0050】(ホ)そして、ステップS105に示すよ うに、水(H2O2)を3ml加え30分撹拌することに よって加水分解させる。

【0051】 (へ) その後、ステップS106に示すよ うに、安定剤としてアセチルアセトン(AcAc)を 1. 5 3 ml (0. 0 1 5 モル) 加えて 3 0 分撹拌する。 【0052】(ト)最後に、ステップS106に示すよ うに、溶媒としてエタノール(С2 Н5 ОН)を加え1 50mlに調製する。

【0053】以上の(イ)~(ト)の工程で、図5のス テップS301における0.1モルPbTiO3前駆体 ゾル150mlの調製工程が説明された。

【0054】一方、図4に示すフローチャートに従っ て、図5のステップS301に記載のPbTiO3前駆 体溶液の調整方法を説明すると以下のようになる。

30 【0055】(イ)まず、図4のステップS201に示 すように、セパラブルフラスコに酢酸鉛(II)三水和物 (Pb (CH3 COO) 2) & 5. 72g (0. 015 モル) [6.86g] 採り150℃で5時間乾燥させ

【0056】(ロ)次に、ステップS202に示すよう に、(イ)で5時間乾燥したPb (CH₃COO) 2に、無水エタノール (C2H5OH) を120ml加え アンモニア (NH₃) ガスを流しながら 7 8 ℃で 3 時間 還流する。

【0057】(ハ)一方、ステップS211に示すよう に、ステップS202と同時にチタニウムテトライソプ ロポキシド (Ti (iso-OC3H7)4)を4.2 5g(0.015モル)採り、無水エタノール (C2H 5 O H) を 3 0 m l 加 え 7 8 ℃ で 3 時間 還流 する。

【0058】(二)ステップS203に示すように、ス テップS202及びステップS211で還流した溶液を 混合して78℃で4時間還流する。

【0059】(ホ)ステップS204に示すように、ス テップS203の溶液に、安定剤としてアセチルアセト 50 ン (A c A c) を 1. 5 3 ml 加えて再び 7 8 ℃で 1 時間 還流する。

【0060】以上の(イ)~(ホ)の工程によって、図 5のステップS301における0. 1モルPbTiO3 前駆体溶液150mlの調製工程が説明された。

【0061】ここでは、図1に示した構造において、Z*

 $[PbTiO_3]/[ZnS] = 0.1351....(1)$

となる。

【0062】以上の準備的説明を基礎として、以下にお いて、図5に示すフローチャートに従って、本発明の第 1の実施の形態に係るカプセル化されたEL用蛍光体粒 子の製造方法について説明する。

【0063】(イ)上記のように、ステップS301に おいては、図3に示したフローチャートに従って鉛系ペ ロブスカイト化合物 (PbTiO3) 前駆体ゾル、若し くは、図4に示したフローチャートに従って鉛系ペロブ スカイト化合物 (PbTiO3) 前駆体溶液を調製す る。同時に、ステップS311に示すように、ZnS蛍 光体粒子22を用意する。

【0064】(ロ)そして、ステップS302におい て、(1)式で示す混合比で蛍光体粒子とPbTiО₃ 前駆体溶液(ゾル)を混合する。

【0065】(ハ)更に、ステップS304に示すよう に、ロータリーエバポレーターを用いて約78℃で減圧 しながら溶媒を蒸発させる。ロータリーエバポレーター の回転数を一定にすることによって蛍光体粒子をほぼ均 一に溶液(ゾル)内に分散することができる。こうし て、ZnS蛍光体粒子を含むPbTiO3の湿潤ゲルが 得られる。

【0066】 (二) こうして得られたPbTiO3前駆 体ゾルとPbTiO3前駆体溶液は乾燥機中に80℃で 放置すると次第に粘度を増して数時間で湿潤ゲルへと変 化する。更に、ZnS蛍光体粒子を含むPbTiO3の 湿潤ゲルを、ステップS305に示すように、乾燥機内 で80℃で1日間(PbTiO3前駆体ゾルから得られ たゲルは酢酸(CH3COOH)を含んでいるため11 7℃で2日間) 乾燥させることによりゲルは表面からひ び割れ、溶媒のエタノール (C₂H₅OH)、酢酸 (C H3COOH) が蒸発して完全に乾燥し、乾燥ゲルが得 られる。

【0067】(ホ)そして、ステップS303に示すよ うに、この乾燥ゲルを乳鉢で粉砕して所定の焼成条件で 焼成する。ステップS303における焼成は、300℃ ~400℃、好ましくは350℃で1時間の条件で前処 理(仮焼成)を行い、更に高温の本焼成を行う2段階の 熱処理工程である。溶媒として用いたエタノール (C2 H5OH) や酢酸 (CH3COOH) の熱分解過程を調 べるためにPbTiO3前駆体ゾル、PbTiO3前駆 体溶液を乾燥させた粉体のTG、DTAの測定による と、300℃付近で有機物の熱分解による減量が見られ *nS蛍光体粒子22一個に対して1μmの厚さのPbT i ○3 薄膜21を被覆する場合を説明する。この場合 は、ZnSの平均粒径16.47µmとしてZnSとP bTiO3前駆体溶液(ゾル)との混合比を計算する

12

は、350℃で前処理を行うのである。350℃で10 分の前処理(後仮焼)では、得られた試料には残留有機 物がかなり多い。従って、上記の350℃で1時間の条 10 件で前処理を行うことにする。従って、ステップS30 3における「所定の条件」とはこの前処理(仮焼成)の 後に、420℃~480℃で、本焼成する2段階の熱処 理工程をいう。この条件ならば、 ZnS蛍光体粒子 2 2 の電気的な劣化が僅かである。ZnS蛍光体粒子22 は、500℃より高い熱処理では酸化され2n0を生じ るので、500℃以上の焼成温度は好ましくない。具体 的に述べると、PbTiO3前駆体ゾルの場合は、鉛2 0%過剰の条件で焼成温度450℃において1時間~5 時間の焼成時間が好ましい。特に、450℃、1時間の 20 条件が好ましい。できるだけ、母体の2nS蛍光体粒子 22自身の焼成に伴う劣化を減らすため、PbTiO3 が結晶化する最短の焼成時間で焼成することが必要であ るからである。一方、PbTiO3前駆体溶液の場合 は、化学量論組成の乾燥ゲルを、焼成温度450℃にお いて、3時間~5時間の焼成時間で焼成することが好ま しい。これらの条件では、ペロブスカイト単相が形成さ れるからである。PbTiO3前駆体溶液の場合も、特 に、450℃、3時間の条件が好ましい。母体の2nS 蛍光体粒子22自身の焼成に伴う劣化を減らすため、P b T i O 3 が結晶化する最短の焼成時間で焼成すること が好ましいからである。鉛過剰の場合は、化学量論組成 のものと比べて短い焼成時間で結晶化が始まる。しか し、PbTiO3前駆体溶液は、鉛過剰にする場合、過 剰分の鉛が酸化物として存在するので好ましくない。ま た、後述するように、分子設計されたPbTiO3前駆 体溶液を用いた方が、コロイドが析出したPbTiO3 前駆体ゾルを用いた場合よりも組成が均質である。

【0068】本発明において、これらの焼成条件が好ま しい条件として選ぶのは、以下のようなX線回折測定及 び走査電子顕微鏡(SEM)観察の結果に基づいてい る。

【0069】図3で示すフローチャートに従って調製し たPbTiO3前駆体ゾルから得られたPbTiO3乾 燥ゲルを、350℃1時間で前処理(仮焼成)した後、 焼成温度450℃で焼成時間10分,30分,1時間の 条件で本焼成する2段階の熱処理工程を行う。鉛20% 過剰の乾燥ゲルについても同様の2段階の熱処理条件で 焼成する。図6に示すように、化学量論組成のPbTi ○3 X線回折パターンによれば、焼成温度450℃で、 る。そこで十分に有機物を蒸発させるために、本発明で 50 焼成時間10分では、ほとんどがアモルファス (非晶

· 20

30

質)状態である。つまり、焼成時間10分では、ほとん ど結晶化していないことが分かる。焼成温度450℃ で、焼成時間30分では、僅かにペロブスカイト相が確 認出来るが、アモルファスな部分が多く結晶性はあまり 良くないことが分かる。焼成温度450℃で、焼成時間 1時間では、ほとんどが結晶化し、酸化物 (PbO) の 結晶化ピークが確認出来る。一方、図7に示す鉛20% 過剰のPbTiO3のX線回折パターンによれば、焼成 温度450℃で、焼成時間10分のものは、アモルファ スな部分がほとんどで、僅かしか結晶化していない。焼 10 成時間30分では、ほとんど結晶化しているがアモルフ ァスな部分が少し存在しており酸化物(PbO)の存在 も確認出来る。焼成温度450℃で、焼成時間1時間に

なるとほぼ完全にペロブスカイト単相となっている。

【0070】次に、図4で示すフローチャートに従って 調製したPbTiO3前駆体溶液から得られたPbTi ○3 乾燥ゲルを、350℃1時間仮焼した後、450℃ で焼成時間30分,1時間,2時間,3時間の条件で本 焼成する2段階の熱処理工程を行う。鉛20%過剰の乾 燥ゲルについても同じ2段階の熱処理工程で焼成する。 図8に示すように、化学量論組成のPbTiO3の場合 は、焼成時間30分ではペロブスカイト単相が確認出 来、酸化物(PbO)の存在も確認出来る。化学量論組 成のPbTiO3の場合で、焼成時間1時間では、ほぼ 結晶化しているが、僅かに酸化物が確認出来る。焼成時 間を2時間,3時間にすると、結晶性は良くなり、3時 間でほぽペロブスカイト単相となっている。一方、図9 に示す鉛20%過剰のPbTiO3のX線回折パターン によれば、焼成温度450℃で、焼成時間30分ではペ ロブスカイト相が確認出来るが、酸化物も存在してい る。焼成温度450℃で、焼成時間1時間,2時間,3 時間ではペロブスカイト単相の鋭いピークが確認出来る が、同時に酸化物の存在も確認出来る。これは焼成時間 を上げても消えず、ほとんど同じX線回折パターンとな っている。これは過剰にした鉛が酸化物となっていると 考えられる。従って、PbTiO3前駆体溶液を鉛過剰 にするのは好ましくない。

【0071】更に、PbTiO3薄膜21を蛍光体粒子 22に被覆するに際しては、母体の2nS蛍光体粒子2 2 自身が焼成に伴い劣化することを回避することも重要 40 となる。焼成温度を500℃、550℃、600℃と変 化させた場合のX線回折の測定結果を図10に示す。焼 成温度 5 5 0 ℃から、 2 *θ* = 3 6 . 2° の X 線回折強度 が見い出されるようになり、焼成温度600℃におい て、 $2\theta = 36.2$ ° のX線回折強度が強くなってい る。 $2\theta = 36.2$ °のX線回折ピークは、ZnOの (101) 面からの回折パターンである。また、図10 において、 $2\theta = 28.7$ °のX線回折ピークは、ZnSの(008)面からの回折パターンである。

X線回折の相対強度、及びZnOのX線回折の相対強度 を示すグラフである。即ち、加熱処理をしない状態にお ける2nSの相対強度を100%として、加熱処理温度 を 4 5 0 ℃から 7 0 0 ℃の間で変化させた場合の 2 θ = 28.7°のX線回折の相対強度の減少を実線で示す。 加熱処理温度 700 Cにおいて、 $2\theta = 28.7$ の X 線回折強度は、完全に消失している。そして、この70 0℃での加熱処理により、2 n Sピークが完全に消失し た状態での2n0の相対強度を100%として、加熱処 理温度を450℃から700℃の間で変化させた場合の $2\theta = 36.2$ °のX線回折の相対強度の増大を破線で 示す。即ち、破線は、加熱処理温度の増大に伴うZnS の(008)面からのX線回折の相対強度の変化を示 す。図11のグラフから、550℃以上の加熱処理温度 条件で、母体の2nS蛍光体粒子22自身が酸化され、 ZnOが生成することが分かる。

14

【0073】本発明の実施の形態に係るPbTiO3前 駆体ゾルを用いて被覆したZnS蛍光体粒子22のX線 回折測定結果を図12に示す。図12から、PbTiO 3の結晶化したピークと Z n S のピークが共存している ことが分かる。しかしPbTiO3のピークは鋭いもの ではなくブロードなものである。また得られた粉体は残 留有機物が多く、黒い部分が確認出来る。一方、PbT iO3前駆体溶液を用いて被覆したZnS蛍光体粒子2 2のX線回折測定結果を図13に示す。PbTiO3前 駆体ゾルを用いたものと同様に、PbTiO3とZnS が共存している。またPbTiO3のピークはPbTi O3 前駆体ゾルを用いたものと比較して鋭く、結晶性が 良好であることが分かる。

【0074】標準試料として、ZnS蛍光体粒子22の 未処理状態の外観と表面の微構造のSEM写真を模式化 した図を図14に示す。図14(a)は、1,800倍 の、図14(b)は、8,500倍のSEM写真に対応 する。図15に示すように、PbTiO3前駆体ゾルを 用いて被覆した場合、図14に示す標準試料と比較して 表面の微構造と外観の明らかな違いが分かる。図15 (a)は、1,800倍の、図15(b)は、8,50 0倍のSEM写真に対応する。よってPbTiO3薄膜 21による被覆は可能であることが分かる。しかし得ら れた試料には、PbTiO3薄膜21により被覆されて いる部分とまったくされていない部分が確認出来る。試 料の被覆されている部分では蛍光体粒子22の全体を被 覆しているものは少なく、付着しているような形状が多 く見らる。また膜厚は不均一であり、図17には、厚す ぎるためにクラックが生じている蛍光体粒子22や凝集 が確認出来る。図17(a)は、3,500倍の、図1 7 (b) は、25,000倍のSEM写真に対応する。 PbTiO3 前駆体ゾルを用いた場合、残留有機物が多 く得られた試料には黒ずんだ部分が確認出来る。一方、 【0072】図11は、図10の結果を基に、ZnSの 50 図16に示すように、PbTiO3前駆体溶液を用いて

被覆した場合、図14に示す未処理試料(標準試料)と の比較から、PbTiO3薄膜21により良好に被覆さ れていると判断出来る。図16(a)は、1,800倍 の、図16(b)は、8,500倍のSEM写真に対応 する。図15に示すPbTiО3前駆体ゾルを用いたも のと比較して、均一にPbTiO3薄膜21によりコー ティング出来ている蛍光体粒子22を数多く確認出来 る。表面を比較してみると、図17に示したPbTiO 3 前駆体ゾルを用いた試料よりも、PbTiO3 前駆体 溶液を用いた試料の方が小さい粒の集まりによってコー ティングされている。

[0075]

【発明の効果】本発明によれば、耐湿性が高く、しかも 輝度が高いカプセル化されたEL用蛍光体粒子を提供す ることが出来る。

【0076】また、本発明によれば、構造が簡単で安価 なELディスプレイパネルを提供することが出来る。

【0077】更に、本発明のカプセル化されたEL用蛍 光体粒子の製造方法によれば、比誘電率が高く均質性に 優れたPbTiO3薄膜を、低温でEL用蛍光体粒子の 表面に皮膜することが出来る。

【0078】更に、本発明のカプセル化されたEL用蛍 光体粒子の製造方法によれば、母体の蛍光体粒子の劣化 を防止しながら、結晶性の良好なPbTi〇3薄膜をそ の表面に皮膜することが出来る。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施の形態に係るカプセル化さ れたEL用蛍光体粒子の構造を示す模式的な断面図であ る。

【図2】本発明の第2の実施の形態に係るカプセル化さ 30 【図19】従来の蛍光体粒子を用いたディスプレイパネ れたEL用蛍光体粒子を用いたディスプレイパネルの模 式的な断面図である。

【図3】本発明の第1の実施の形態に係るPbTiO3 前駆体ゾルの調製法を説明するフローチャートである。

【図4】本発明の第1の実施の形態に係るPbTi03 前駆体溶液の調製法を説明するフローチャートである。

【図5】本発明の第1の実施の形態に係るPbTiO3 前駆体溶液(ゾル)を、ZnS蛍光体に被覆する方法を 説明するフローチャートである。

【図6】化学量論組成のPbTiO3のX線回折パター ンである。

【図7】鉛20%過剰のPbTiO3のX線回折パター ンである。

【図8】化学量論組成のPbTiO3のX線回折パター ンである。

16

【図9】20%過剰のPbTiO3のX線回折パターン である。

【図10】450℃から700℃の間で蛍光体粒子を加 熱処理した場合のX線回折パターンの変化を示す図であ

【図11】450℃から700℃の間で蛍光体粒子を加 熱処理した場合のX線回折パターンの相対強度比の変化 *10* を示す図である。

【図12】本発明の第1の実施の形態に係るPbTiO 3 前駆体ゾルを用いて被覆した 2 n S 蛍光体粒子の X 線 回折測定結果示す図である。

【図13】本発明の第1の実施の形態に係るPbTiO 3前駆体溶液を用いて被覆した 2 n S 蛍光体粒子の X 線 回折測定結果示す図である。

【図14】 ZnS蛍光体粒子の未処理状態の外観と表面 の微構造のSEM写真を模式化して示す図である。

【図15】本発明の第1の実施の形態に係るPbTiO 20 3 前駆体ゾルを用いて被覆したZnSのSEM写真を模 式化して示す図である。

【図16】本発明の第1の実施の形態に係るPbTiO 3 前駆体溶液を用いて被覆した 2 n S の S E M 写真を模 式化して示す図である。

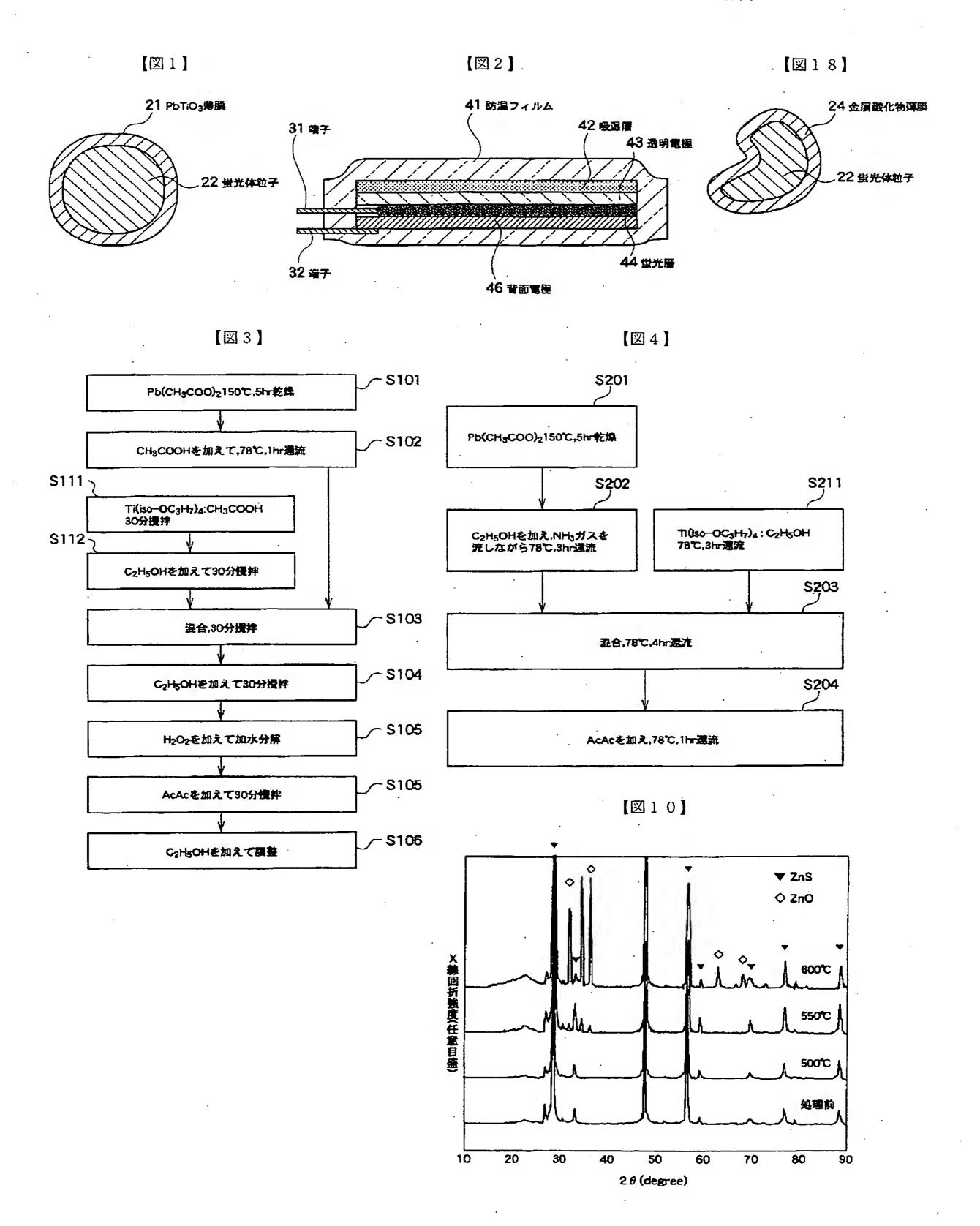
【図17】本発明の第1の実施の形態に係るPbTiO 3を用いて被覆した 2 n S の表面に見られたクラックや 凝集のSEM写真を模式化して示す図である。

【図18】従来の蛍光体粒子の構造を示す模式的な断面 図である。

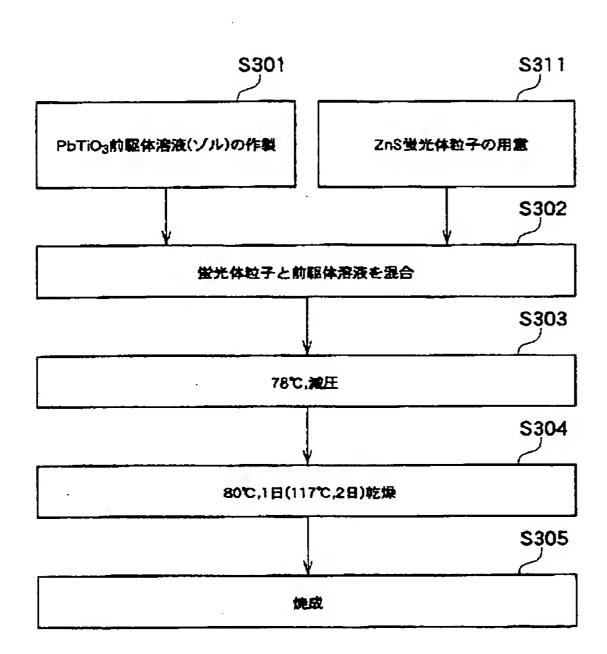
ルの模式的な断面図である。

【符号の説明】

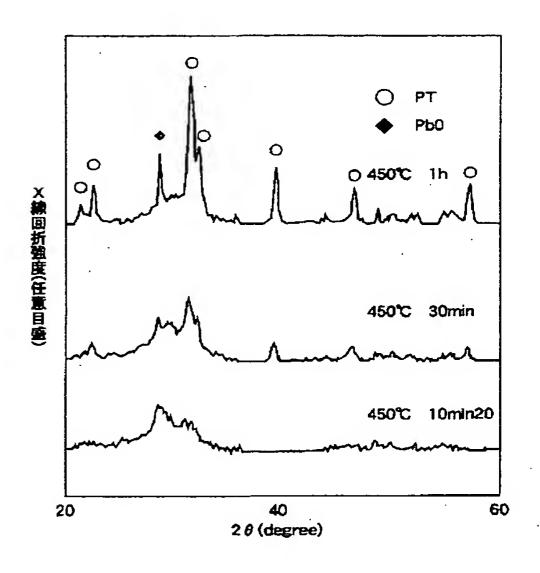
- 21 PbTiO3薄膜
- 蛍光体粒子 -22
- 2.4 金属酸化物薄膜
- 31,32 端子
- 4 1 防湿フィルム
- 4 2 吸湿層
- 4 3 透明電極
- 40 44,54 蛍光層
 - 4 5 絶縁層
 - 背面雷極 4 6

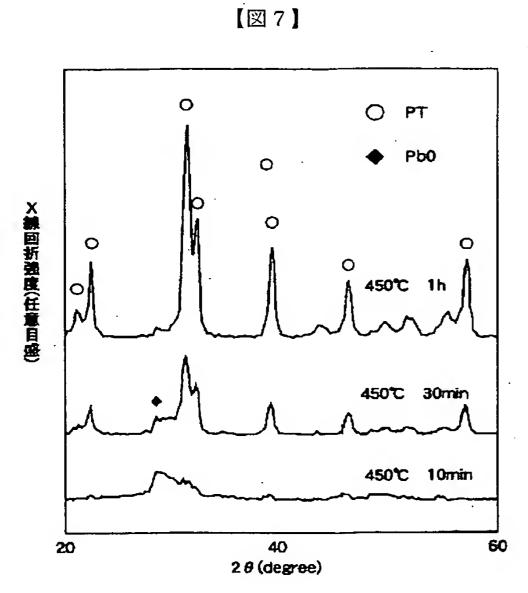


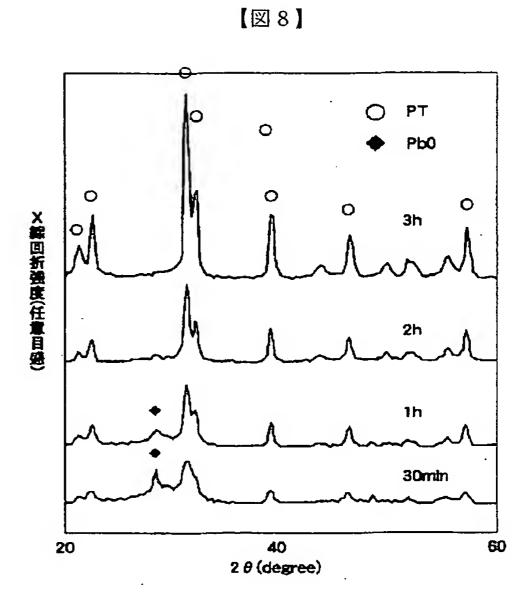
[図5]

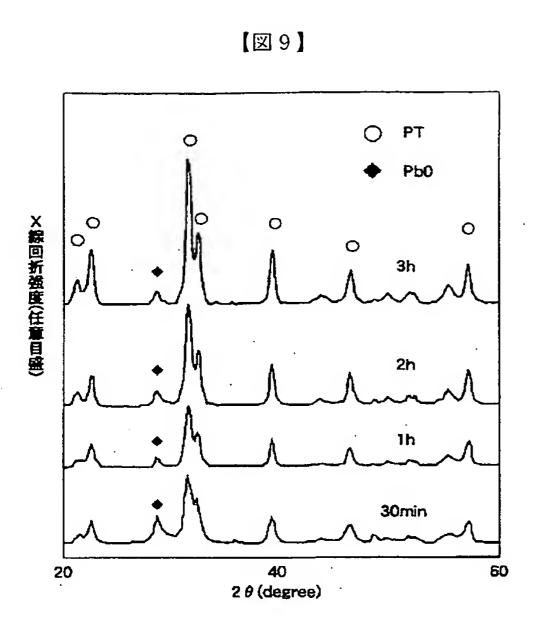


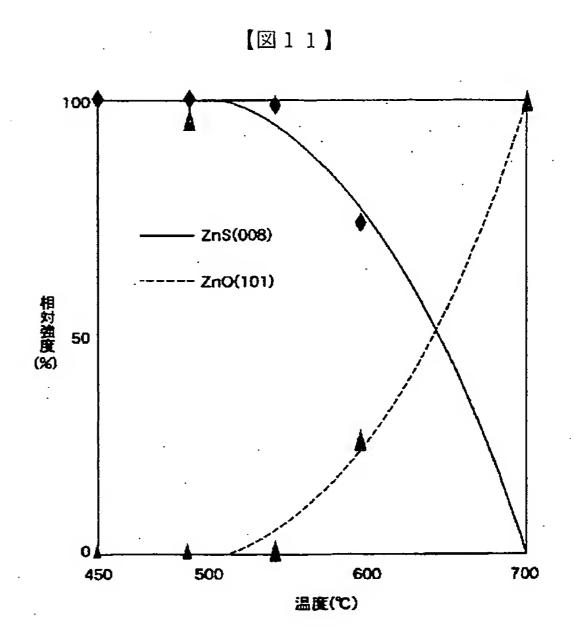
【図6】

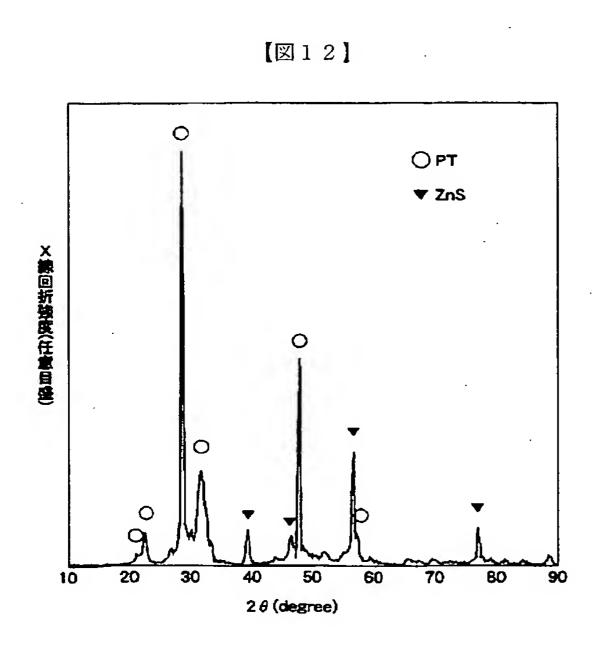


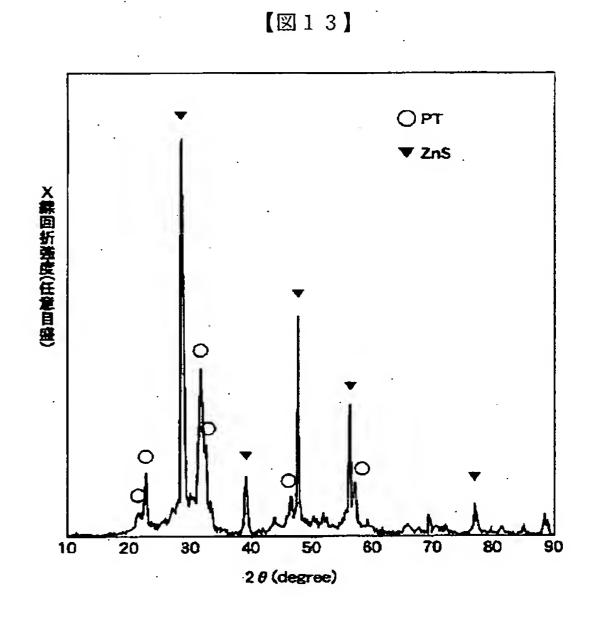




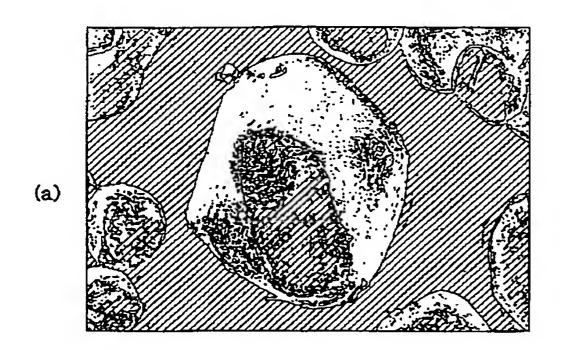






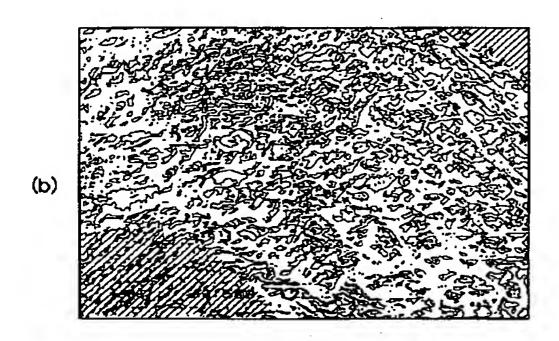


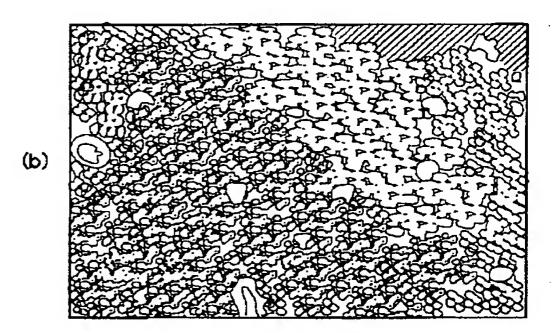
【図14】



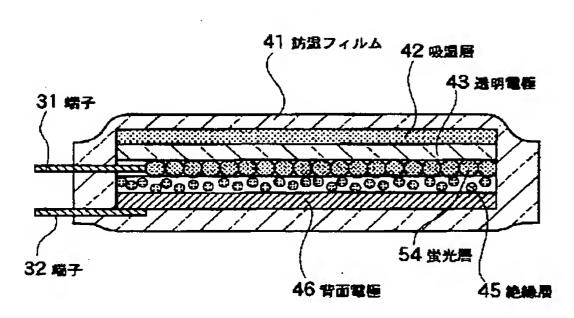
【図15】







【図19】



【図16】



【図17】





